

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 décembre 2024 (12.12.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/252100 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B29B 13/02 (2006.01)	C08G 69/46 (2006.01)
B29C 48/09 (2019.01)	C08K 3/04 (2006.01)
B29C 48/10 (2019.01)	C08L 77/00 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)	C08L 77/02 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)	C08L 77/06 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)	F16L 11/04 (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01)	B29C 48/00 (2019.01)
C08G 69/00 (2006.01)	B29C 48/92 (2019.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2024/050728

(22) Date de dépôt international :

06 juin 2024 (06.06.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2305680 06 juin 2023 (06.06.2023) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 Rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : PRENVEILLE, Thomas ; ARKEMA France – CERDATO / Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR). BOISSIERE, Claude-Olivier ; ARKEMA France – CERDATO / Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR). MARCOURT, Marjorie ; ARKEMA France – CERDATO / Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR). VERBAUWHEDE, Bertrand ; ARKEMA France – CERDATO / Route du Rilsan, 27470 SERQUIGNY (FR).

(74) Mandataire : BANDPAY & GREUTER ; 11 rue Christophe Colomb, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: POLYAMIDE AND GRAPHENE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE POLYAMIDE ET GRAPHÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising, relative to the total weight of the composition: - at least 50% by weight of at least one polyamide having a C/N atomic ratio greater than 6.5; - from 0.05% to 20% of at least one graphene having an average thickness of between 0.5 nm and 75 nm, the graphene being other than graphene oxide; - less than 10%, preferably less than 1%, preferably less than 0.1% by weight of carbon nanotubes. The invention also relates to the use of this composition for preparing a single-layer or multilayer structure for storing, transporting and distributing fluid, in particular fluid for transport vehicles.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition : - Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5; - De 0,05 à 20% d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75nm, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène; - Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la préparation de structure monocouche ou multicouche de stockage, transport et distribution de fluide, notamment de fluide de véhicules de transport.



WO 2024/252100 A1

Composition de polyamide et graphène

Domaine de l'invention

La présente invention concerne des compositions de polyamide et de graphène pour la fabrication de structure monocouche ou multicouche notamment pour des applications de transport, de distribution ou de stockage de fluides.

Arrière-plan technique

L'alimentation en fluide de véhicules de transport, par exemple véhicule à moteur, train, camion, etc., notamment l'alimentation en carburant pour les véhicules thermiques, l'alimentation en fluide de refroidissement, l'alimentation en hydrogène des piles à combustible, etc., nécessite la présence de structures de stockage, de distribution et de transport de type réservoir, tuyau, etc.

Ces structures doivent remplir deux fonctions essentielles :

- Étanchéité ou faible perméabilité afin de limiter les pertes en fluide ;
- Résistance mécanique (en traction et en choc).

Par ailleurs, il est essentiel que le fluide n'emporte pas, ou très peu, de contaminants qui proviendraient des structures de stockage, distribution ou transport. Ainsi, il est essentiel que les compositions formant lesdites structures de stockage, distribution ou transport, présentent un taux d'extractible le plus faible possible.

Il existe donc un réel besoin de fournir des compositions permettant de préparer des structures de stockage, distribution et/ou transport de fluide, notamment de fluide mis en œuvre dans les véhicules de transport présentant, en plus de bonnes propriétés de tenue mécanique :

- Une faible perméabilité afin de limiter les pertes en fluide ; et/ou
- Un taux d'extractible faible.

Il existe également un besoin de fournir de telles compositions permettant de préparer des structures de stockage, distribution et/ou transport de fluide présentant de plus :

- Une bonne résistance au feu, notamment la structure est résistante au feu avec un résultat V0, V1 ou V2 sur le test UL94 (IEC 60695-11-10) ; et/ou
- Une bonne conductivité thermique et/ou électrique ; et/ou
- Un bon compromis entre une faible densité et une bonne résistance mécanique.

Résumé de l'invention

L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- De 0,05 à 20% d'au moins un graphène, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène.

De façon particulièrement préférée, la présente invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- De 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, de préférence comprise entre 1 et 50 nm, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène ;
- Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone, de préférence moins de 5% en poids de nanotubes de carbone, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone.

Dans un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend en outre :

- jusqu'à 40% en poids, par rapport au poids de la composition d'au moins un modifiant choc ; et/ou
- Jusqu'à 5% en poids d'au moins un additif ; et/ou
- Jusqu'à 14% en poids, de préférence moins de 1% en poids, plus préférentiellement moins de 0,1% en poids, d'au moins un plastifiant ; et/ou
- De 5 à 49% en poids de fibres courtes de renfort.

Dans un mode de réalisation, le polyamide de la composition selon l'invention est choisie parmi :

- Un polyamide aliphatique issu de la polycondensation :
 - o d'au moins un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, encore plus préférentiellement en C10 à C12 ; ou
 - o d'au moins un lactame en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, encore plus préférentiellement en C10 à C12 ; ou
 - o d'au moins une diamine aliphatique Xa en C4-C36, préférentiellement C5-C18, préférentiellement C5-C12, plus préférentiellement C10-C12 avec au moins un

diacide aliphatique Yb en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12 ; ou

- Un polyamide semi-aromatique de formule XAr ou Ar'Y dans laquelle XAr désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine X et d'un acide dicarboxylique aromatique Ar, la diamine X étant en C6-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, Ar'Y désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine aromatique Ar' et d'un acide dicarboxylique aliphatique Y, la diamine aromatique Ar' étant par exemple choisie parmi MXD (metaxylylène diamine) et PXD (paraxylylène diamine).

De préférence, le polyamide est choisi parmi :

- Un polyamide aliphatique choisi parmi le PA610, le PA612, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11, le PA12, de préférence PA610, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11; de préférence le PA11, le PA12, de préférence le PA11
- Un polyamide semi-aromatique choisi parmi le PA 10T/TMDT, le PA 1,3BACT/6T/10T, le PA 1,3BACT/6T, le PA 12/BI/BT, le PA 12/BI, le PA TMDT, le PA 10T/BACT, le PA MXD6/MXDT, le PA 9T, le PA 10T, le PA MXD10/MXDT, le PA PXD6/PXDT, le PA PXD10/PXDT, le PA MXDT/BACT, Le PA MXD10/BACT.

Dans un mode de réalisation, la composition comprend de préférence par rapport au poids total de polyamide, plus de 50% en poids de polyamide aliphatique, de préférence plus de 70% en poids, plus préférentiellement plus de 85% en poids, de polyamide aliphatique. De préférence la composition selon l'invention comprend, en poids par rapport au poids total de polyamide, 100% en poids de polyamide aliphatique.

Dans un mode de réalisation, le modifiant choc est choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées ou non fonctionnalisées ou les PEBA.

La présente invention concerne également des structures monocouches ou multicouches dans lesquelles la couche dans le cas de la structure monocouche ou au moins l'une des couches dans le cas de la structure multicouche est formée en tout ou partie à partir de la composition selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, ces structures sont des structures tubulaires.

Dans un autre mode de réalisation, ces structures sont des réservoirs.

La présente invention concerne également l'utilisation desdites structures pour le transport, la distribution et le stockage d'un fluide.

Dans un mode de réalisation, le fluide est l'hydrogène.

Dans un autre mode de réalisation, le fluide est un carburant.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'une structure monocouche ou multicouche par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage, de préférence par extrusion.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone, de préférence moins de 5% en poids de nanotubes de carbone, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

pour obtenir un taux d'extractible inférieur à 4 g/m², de préférence inférieur à 3 g/m² selon la norme TL52712.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone, de préférence moins de 5% en poids de nanotubes de carbone, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition,

pour obtenir un taux d'extractible inférieur à celui obtenu pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone, de préférence moins de 5% en poids de nanotubes de carbone, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir une perméabilité au fluide inférieure à celle obtenue pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une structure monocouche ou multicouche selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication d'une couche d'étanchéité par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage.

De façon particulièrement avantageuse, les inventeurs ont montré que la combinaison de polyamide avec du graphène permettait d'améliorer notamment la résistance mécanique tout en limitant la densité des structures de stockage, distribution et/ou transport de fluide préparées à partir de ces compositions.

De façon particulièrement avantageuse, la composition selon l'invention permet d'obtenir une perméabilité à l'hydrogène mesurée selon la norme ISO 15105-2 à pression atmosphérique et à 15°C inférieure à $3,53 \times 10^{-16}$ mol.m/m².s.Pa, de préférence inférieure à $3,38 \times 10^{-16}$ mol.m/m².s.Pa.

En plus de cette caractéristique, la composition selon l'invention permet de préférence d'obtenir au moins l'une des propriétés suivantes :

- Un taux d'extractible, mesuré selon la norme TL52712, inférieur ou égal à 4g/m², de préférence inférieur à 3g/m² ;
- Une conductivité thermique, mesurée selon la norme ASTM D5930-17, supérieure à 0,5 W/m.K, de préférence supérieure à 0,6 W/m.K ;
- Une résistivité surfacique, mesurée selon la norme IEC62631-3-2 (2015) inférieure à 10^6 Ω.m, de préférence inférieure à 10^4 Ω.m ;

- Un module de traction mesurée selon la norme ISO527 après conditionnement de 15 jours à 23°C et 50% d'humidité relative compris entre 100 et 3000 MPa, de préférence entre 800 et 2000 MPa ;
- Un allongement à la rupture mesurée selon la norme ISO527 après conditionnement de 15 jours à 23°C et 50% d'humidité relative supérieur à 10%, de préférence supérieur à 20%, notamment supérieur à 100% ;
- Une résilience au choc à 23°C, mesurée selon la norme ISO1791eA supérieure à 5 kJ/m², de préférence supérieure à 8 kJ/m².

Description détaillée

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont des pourcentages massiques.

Dans le présent texte, les quantités indiquées pour une espèce donnée peuvent s'appliquer à cette espèce selon toutes ses définitions (telles que mentionnées dans le présent texte), y compris les définitions plus restreintes.

La présente invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- De 0,05 à 20% d'au moins un graphène, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène.

De façon particulièrement préférée, la présente invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- De 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, de préférence comprise entre 1 et 50 nm, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène ;
- Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone, de préférence moins de 5% en poids de nanotubes de carbone, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
pour obtenir un taux d'extractible inférieur à 4 g/m², de préférence inférieur à 3 g/m² selon la norme TL52712.

De préférence, la présente invention concerne l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur ou égal à 4 g/m², de préférence inférieur à 3 g/m² selon la norme TL52712.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur à celui obtenu pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

La présente invention concerne de préférence, l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;

- Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur à celui obtenu pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir une perméabilité au fluide inférieure à celle obtenue pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

La présente invention concerne également de préférence l'utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir une perméabilité au fluide inférieure à celle obtenue pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

Composition

Polyamide

Ledit au moins un polyamide est un polyamide ayant un ratio C/N supérieur à 6,5 préférentiellement supérieur à 8, avantageusement supérieur à 9.

La composition selon l'invention comprend au moins 50% en poids, de préférence de 70 à 99,5% en poids, de manière plus préférée de 90 à 99% en poids, d'au moins un polyamide ayant

un ratio C/N supérieur à 6,5 préférentiellement supérieur à 8, avantageusement supérieur à 9, par rapport au poids total de la composition.

Le polyamide peut être aliphatique ou semi-aromatique.

De préférence le polyamide est un polyamide aliphatique.

La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques – Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion – Partie 1: Désignation" et est bien connue de l'homme du métier.

Le terme « polyamide » selon l'invention désigne aussi bien un homopolyamide qu'un copolyamide.

Avantageusement, ledit polyamide est semi-cristallin

L'expression « polyamide semi-cristallin » au sens de l'invention tout au long de la description désigne des polyamides qui présentent une température de fusion (T_f) et une enthalpie de fusion $\Delta H > 25$ J/g, en particulier > 40 J/g, notamment > 45 J/g, ainsi qu'une température de transition vitreuse (T_g) tels que déterminés par DSC selon la norme ISO 11357-1 :2016 et ISO 11357-2 et 3 :2013, à une vitesse de chauffe de 20K/min.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polyamide semi-cristallin est de préférence dans une plage allant de 10000 à 85000 g/mol, notamment de 10000 à 60000 g/mol, préférentiellement de 10000 à 50000 g/mol, encore plus préférentiellement de 12000 à 50000 g/mol. La masse moléculaire moyenne en nombre M_n peut être mesurée par toute méthode connue de l'homme du métier et notamment La masse molaire en nombre (M_n) et en poids (M_w) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique selon les normes ISO 16014-1 :2012, 16014-2 :2012 et 16014-3 :2012 en utilisant les conditions suivantes :

Appareil : Waters Alliance 2695 instrument

Solvant: hexafluoroisopropanol stabilisé avec 0.05M de trifluoroacetate de potassium

Débit: 1 ml/minute

Température des colonnes: 40°C.

Deux colonnes en série : 1000 Å PFG and 100 Å PFG (PPS)

Concentration des échantillons: 1 g/L (dissolution à température ambiante pendant 24 h)

Filtration des échantillons à l'aide d'une seringue munie d'un filtre ACRODISC PTFE diamètre 25mm porosité 0,2 μ m

Volume d'injection : 100 μ l

Détection réfractométrique à 40°C avec détection UV à 228 nm

Calibration par des standards PMMA de 1 900 000 to 402 g.mol⁻¹. Courbe d'étalonnage modélisée par un polynôme du cinquième degré.

Ledit au moins un polyamide lorsqu'il est aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un

aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Yb.

Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ledit au moins un lactame peut être choisi parmi un lactame en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12. Un lactame en C6 à C12 est notamment le caprolactame, le décanolactame, l'undécanolactame, et le lauryllactame.

Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, il peut donc comprendre un seul lactame ou plusieurs lactames.

Avantageusement, ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame et ledit lactame est choisi parmi le lauryllactame et l'undécanolactame, avantageusement le lauryllactame.

Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ledit au moins un aminoacide peut être choisi parmi un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12.

Un aminoacide C6 à C12 est notamment l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.

Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide il peut donc comprendre un seul aminoacide ou plusieurs aminoacides.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul aminoacide et ledit aminoacide est choisi parmi l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, avantageusement l'acide 11-aminoundécanoïque.

Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa en C4-C36, préférentiellement C5-C18, préférentiellement C5-C12, plus préférentiellement C10-C12, avec au moins un diacide Yb en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, alors ladite au moins une diamine en Xa est une diamine aliphatique et ledit au moins un diacide Yb est un diacide aliphatique.

La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.

Ladite au moins une diamine Xa en C4-C36 peut être en particulier choisi parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-

hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa est en C5-C18 et choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine.

Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C5 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

Avantageusement, ladite au moins une diamine Xa en C6 à C12, est en particulier choisi parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

Avantageusement, la diamine Xa utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

Ledit au moins un acide dicarboxylique Yb en C4 à C36 peut être choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.

Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb est en C6 à C18 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Yb est en C10 à C12 et est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

Lorsque ledit polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine Xa avec au moins un acide dicarboxylique Yb il peut donc comprendre une seule

diamine ou plusieurs diamines et un seul acide dicarboxylique ou plusieurs acides dicarboxyliques.

Avantageusement, ledit polyamide aliphatique est obtenu à partir de la polycondensation d'une seule diamine Xa avec un seul acide dicarboxylique Yb.

Dans un mode de réalisation, le polyamide est aliphatique et est choisi parmi le PA610, le PA612, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11, le PA12.

Avantageusement, il est choisi parmi le PA612, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11 et le PA12, en particulier parmi le PA11 et le PA12. Avantageusement, il est choisi parmi le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11, en particulier le polyamide est le polyamide PA11.

De préférence, le polyamide est le polyamide PA11 ou PA12, de préférence PA11.

Ledit au moins un polyamide semi-aromatique ou polyphthalamide (PPA) peut être un homopolyamide ou un copolyamide.

Lorsqu'il est sous forme d'homopolyamide, il est de formule XAr ou Ar'Y.

XAr désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine X et d'un acide dicarboxylique aromatique Ar, la diamine X étant en C6-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12.

La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.

Ladite au moins une diamine X en C6-C36 peut être en particulier choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine, la 2,2,4-triméthylhexanediamine (TMD), la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.

Avantageusement, ladite au moins une diamine X est en C6-C18 et choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine.

Avantageusement, ladite au moins une diamine X en C6 à C12, est en particulier choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, la 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

Avantageusement, ladite au moins une diamine X en C6 à C12, est en particulier choisie parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine,

la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

Avantageusement, la diamine X utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.

L'acide dicarboxylique aromatique étant avantageusement choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I), l'acide 2,5 furane dicarboxylique et l'acide 2,6 naphtalène dicarboxylique (noté N) ou leurs mélanges, en particulier il est choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), l'acide isophtalique (noté I) ou leurs mélanges.

Ar'Y désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine aromatique Ar' et d'un acide dicarboxylique aliphatique Y, le diamine aromatique Ar' étant par exemple choisie parmi MXD (metaxylylène diamine) et PXD (paraxylylène diamine).

MXDY désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation de la diamine metaxylylène diamine (MXD) et d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique Y.

PXDY désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation de la diamine paraxylylène diamine (MXD) et d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique Y.

Ledit au moins un acide dicarboxylique Y en C6 à C36 peut être choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.

Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C18 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C10 à C12 et est choisi parmi l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.

De préférence, les polyamide semi-aromatiques sont choisis parmi le PA 10T/TMDT, le PA 1,3BACT/6T/10T, le PA 1,3BACT/6T, le PA 12/BI/BT, le PA 12/BI, le PA TMDT, le PA 10T/BACT, le PA MXD6/MXDT, le PA 9T, le PA 10T, le PA MXD10/MXDT, le PA PXD6/PXDT, le PA PXD10/PXDT, le PA MXDT/BACT, Le PA MXD10/BACT.

De préférence, la teneur en polyamide semi-aromatique est inférieure à 30% en poids par rapport au poids total de polyamide dans la composition selon l'invention.

De préférence, le polyamide selon l'invention présente une viscosité inhérente supérieure à 1,0, de préférence supérieure à 1,2, plus préférentiellement supérieure à 1,4, encore plus préférée supérieure à 1,6.

La mesure de la viscosité inhérente (ou intrinsèque) est réalisée dans le m-crésol. La méthode est bien connue de l'homme du métier. On suit la norme ISO 307 :2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique, et la température (étant de 20°C), et la concentration (0,5% massique).

Dans un mode de réalisation de l'invention, le polyamide mis en œuvre dans la composition est un polyamide recyclé.

De préférence, la composition comprend par rapport au poids total de polyamide, plus de 50% en poids, de préférence plus de 70% en poids, plus préférentiellement plus de 85% en poids, de polyamide aliphatique. De préférence la composition selon l'invention comprend, par rapport au poids total de polyamide, 100% en poids de polyamide aliphatique.

Graphène

La composition de l'invention comprend de 0,05 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, encore plus préféré de 0,1 à 2% en poids, de préférence de 0,1 à 1,75% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids, et encore plus préféré entre 0,1 et 0,75% en poids d'au moins un graphène, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène.

Dans le cas d'une analyse du graphène compris dans la composition, la caractérisation physicochimique du graphène est réalisée après calcination de la composition pendant 12 minutes à 600°C dans un creuset fermé placé dans un four à moufle ou après dissolution de la matrice et filtration des graphènes. La dissolution est de préférence effectuée dans le méta-cresol ou l'hexafluoroispropanol à 25 °C.

La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET telle que décrite dans la norme ISO 9277 :2010.

De préférence, le graphène selon l'invention a une teneur en nombre d'atome de carbone, par rapport au nombre total d'atomes du graphène (à l'exception des éventuels atomes d'hydrogène présents dans le graphène) comprise entre 50 et 100%, de préférence entre 66 et 99.9% avantageusement entre 90 et 99.5 %, de préférence la teneur en nombre d'atome de carbone par rapport au nombre total d'atomes du graphène (à l'exception des éventuels atomes d'hydrogène présents dans le graphène) est compris entre 98 et 100%.

De préférence, le graphène selon l'invention a une teneur en nombre d'atome d'oxygène par rapport au nombre total d'atomes du graphène (à l'exception des éventuels atomes

d'hydrogène présents dans le graphène) inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%.

La détermination des ratio entre les différents atomes présents dans le graphène peut être réalisée par analyse élémentaire. Cette méthode est décrite dans l'article scientifique "Jianguo Song, Xinzhi Wang, Chang-Tang Chang, "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", Journal of Nanomaterials, vol. 2014, Article ID 276143, 6 pages, 2014".

La surface spécifique selon la méthode BET est comprise entre 20 et 1000 m²/g, de préférence entre 25 et 300 m²/g.

Les graphenes mono ou multicouches peuvent comprendre 1 couche d'atome de carbone sp² (monolayer graphene en anglais), 2 à 5 couches (few layer graphene en anglais), 5 à 10 couches (multilayer graphene) , au-delà de 10 couches mais ayant une épaisseur inférieure à 100 nm (graphite or graphene nanoplatelets en anglais).

Le nombre de couche de graphène peut être déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X ou de la microscopie à force atomique. La spectroscopie Raman est préférée pour les matériaux graphène présentant peu de couches. L'épaisseur et les dimensions du graphène peuvent également être déterminées à l'aide de la microscopie optique, électronique à balayage ou électronique en transmission. Les méthodes de mesure de l'épaisseur moyenne et des dimensions latérales du graphène sont décrites dans la norme ISO/TS 21356-1:2021

Le matériau graphène peut également être un graphite exfolié conservant ainsi sa cristallinité.

Le matériau graphène peut également être fonctionnalisé. Les fonctions sont avantageusement choisies parmi les amines primaires, les acides carboxyliques et les anhydrides.

Le graphène selon l'invention n'est pas un oxyde de graphène.

Le graphène présente de préférence une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence entre 1 et 100 nm, de préférence entre 0,5 et 75 nm, de préférence entre 1 et 50 nm, de préférence entre 1,5 et 50 nm, plus préférentiellement entre 2 et 25 nm.

Le graphène selon l'invention présente des dimensions latérales comprises entre 0,1 et 100 µm, notamment entre 0,25 et 75 µm, avantageusement entre 0,4 et 50 µm, de préférence entre 2 et 40 µm, de manière préférée entre 0,5 et 10 µm.

De façon avantageuse, le graphène, lorsqu'il comprend une fonction, et le polyamide sont liés de façon covalente par une fonction amide, ester, urée ou uréthane, de préférence amide.

De préférence, la composition selon l'invention comprend moins de 1% en poids et préférentiellement moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone.

De préférence, la composition selon l'invention est exempte de nanotubes de carbone.

Modifiant choc

La composition de l'invention peut en outre comprendre un modifiant choc.

Le modifiant choc peut être présent jusqu'à 40% en poids par rapport au poids total de la composition. Ainsi, la teneur en modifiant choc dans la composition de l'invention est comprise entre 0 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation, le modifiant choc est présent jusqu'à 35% en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier jusqu'à 30% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence jusqu'à 15% en poids, de préférence jusqu'à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans un autre mode de réalisation, le modifiant choc est présent de 3 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 3 à 35% en poids, notamment de 3 à 30% en poids, de préférence de 3 à 15% en poids, par exemple de 3 à 12% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le modifiant choc est avantageusement constitué par un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 : 2010, déterminé à 23°C avec une humidité relative : RH50%, et de Tg inférieure à 0°C (mesurée selon la norme 11357-2 :2013 au niveau du point d'inflexion du thermogramme DSC, à une vitesse de chauffe de 20K/min), en particulier une polyoléfine, la polyoléfine peut être couplée, ou non, avec un PEBA ayant un module de flexion inférieur à 200 Mpa, le modifiant choc peut également être un polyéther block amide (PEBA).

La polyoléfine peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier on a désigné la polyoléfine par (B) et on a décrit ci-dessous des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homopolymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :

- les homopolymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE(linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE (very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène .
- les homopolymères ou copolymères du propylène.

- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;

- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;

- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;

- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter-polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter-monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.); le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel que diacide, dianhydride, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles.

Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238.

Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homopolymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un co-monomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le

butène, l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».

Avantageusement les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tous polymères comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® (SK Functional polymer) ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® (SK Functional polymer) ainsi que des ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.

De préférence, le modifiant choc de l'invention, qui est de préférence une polyoléfine telle que décrite ci-dessus, présente une teneur atomique en carbone inférieure à 90%, de préférence inférieure à 80%, plus préférentiellement inférieure à 70%, par rapport au nombre d'atomes de la polyoléfine excepté les atomes d'hydrogène. Cette teneur en carbone permet de déterminer une certaine polarité du modifiant choc. La teneur en carbone du modifiant choc peut être mesurée par toute technique connue de l'homme du métier et notamment par une analyse élémentaire

De préférence, le modifiant choc est choisi parmi des polyoléfines comprenant des monomères polaires tels que les acétates de vinyls, les acides acryliques ou méthacryliques, les acrylates, les méthacrylates et le méthacrylate de glycidyle ou un PEBA, de préférence le modifiant choc est un PEBA.

Dans un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention ne comprend pas de modifiant choc de type polyoléfine fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou comprend moins de 5% en poids, de préférence moins de 3% en poids, de préférence moins de 1% en poids, de préférence moins de 0,5% en poids, de modifiant choc de type polyoléfine fonctionnalisée ou non fonctionnalisée, par rapport au poids total de la composition. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention ne comprend pas de modifiant choc de type polyoléfine fonctionnalisée ou non fonctionnalisée.

Dans un mode de réalisation la composition ne comprend pas de modifiant choc ou moins de 5% en poids de modifiant choc, de préférence moins de 3% en poids, de préférence

moins de 1% en poids, de préférence moins de 0,5% en poids, par rapport au poids total de la composition. Dans un mode de réalisation, la composition ne comprend pas de modifiant choc.

Additif

La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un additif. L'additif peut être présent jusqu'à 5% en poids par rapport au poids total de la composition. Ainsi, la composition selon l'invention comprend de 0 à 5% en poids d'additif par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation, l'additif est présent de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition de la couche (I).

Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un catalyseur de polycondensation, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant, un colorant, du noir de carbone et des nanocharges carbonées.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « catalyseur de polycondensation » les catalyseurs utilisés pour la préparation du polyamide.

De préférence, la composition de l'invention comprend en tant qu'additif au moins un stabilisant organique ou inorganique tel que les anti-oxydants phénoliques, phosphite ou comprenant du cuivre.

Dans un mode de réalisation, la composition de l'invention peut en outre comprendre de 5 à 49% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition, de fibres de renfort courtes.

les fibres dites courtes sont de longueur comprise entre 100 et 400 μm , de préférence entre 200 et 400 μm .

Ces fibres de renfort courtes peuvent être choisies parmi :

- les fibres naturelles
- les fibres minérales, celles-ci ayant des températures de fusion T_f élevées et supérieures à la température de fusion T_f dudit polyamide semi-cristallin de l'invention et supérieures à la température de polymérisation et/ou de mise en œuvre.
- les fibres polymériques ou de polymère ayant une température de fusion T_f ou à défaut de T_f , une température de transition vitreuse T_g , supérieure à la température de polymérisation ou supérieure à la température de fusion T_f dudit polyamide semi-cristallin constituant ladite matrice du matériau thermoplastique et supérieure à la température de mise en œuvre.

- ou les mélanges des fibres citées ci-haut.

Comme fibres minérales convenables pour l'invention, on peut citer les fibres de carbone, ce qui inclut les fibres de nanotubes ou nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone ou les graphènes ; les fibres de silice comme les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2 ; les fibres de bore ; les fibres céramiques, notamment fibres de carbure de silicium, fibres de carbure de bore, fibres de carbonitrure de bore, fibres de nitrure de silicium, fibres de nitrure de bore, les fibres de basalte ; les fibres ou filaments à base de métaux et/ou de leurs alliages ; les fibres des oxydes métalliques, notamment d'alumine (Al_2O_3) ; les fibres métallisées comme les fibres de verre métallisées et les fibres de carbone métallisées ou les mélanges des fibres précitées.

Plus particulièrement, ces fibres peuvent être choisies comme suit :

- les fibres minérales peuvent être choisies parmi : les fibres de carbone, les fibres de nanotubes de carbone, fibres de verre, notamment de type E, R ou S2, fibres de bore, fibres céramiques, notamment fibres de carbure de silicium, fibres de carbure de bore, fibres de carbonitrure de bore, fibres de nitrure de silicium, fibres de nitrure de bore, fibres de basalte, fibres ou filaments à base de métaux et/ou leurs alliages, fibres à base d'oxydes métalliques comme Al_2O_3 , les fibres métallisées comme les fibres de verre métallisées et les fibres de carbone métallisées ou les mélanges des fibres précitées, et
- les fibres de polymère ou polymériques, sous condition précitée ci-haut, sont choisies parmi :
 - les fibres de polymères thermodurcissables et plus particulièrement choisies parmi : les polyesters insaturés, les résines époxy, les esters vinyliques, les résines phénoliques, les polyuréthanes, les cyanoacrylates et les polyimides, tels que les résines bis-maléimide, les aminoplastes résultant de la réaction d'une amine telle que la mélamine avec un aldéhyde tel que le glyoxal ou le formaldéhyde,
 - les fibres de polymères thermoplastiques et plus particulièrement choisies parmi :
 - les fibres de polyamides, en particulier les fibres de polyphthalamides,
 - les fibres d'aramides (comme le Kevlar®) et polyamides aromatiques tels que ceux répondant à l'une des formules : PPD.T, MPD.I, PAA et PPA, avec PPD et MPD étant respectivement la p- et m-phénylène diamine, PAA étant les polyarylamides et PPA étant les polyphthalamides,
 - les fibres de copolymères blocs de polyamide tel que le polyamide/polyéther, les fibres de polyaryléthers cétones (PAEK) telles que la polyétheréther cétone (PEEK), la polyéthercétone cétone (PEKK), la polyéthercétoneéthercétone cétone (PEKEKK).

Les fibres de renfort courtes préférées sont des fibres courtes choisies parmi les : fibres de carbone, y compris métallisées, fibres de verre, y compris métallisées de type E, R, S2, fibres d'aramides (comme le Kevlar®) ou de polyamides aromatiques, les fibres de polyaryléthers cétones (PAEK), telle que la polyétheréther cétone (PEEK), fibres de la polyéthercétone cétone (PEKK), fibres de la polyéthercétoneéthercétone cétone (PEKEKK) ou leurs mélanges.

Les fibres naturelles peuvent être choisies parmi les fibres de lin, de ricin, de bois, de sisal, de kénaf, de noix de coco, de chanvre et de jute.

De préférence, les fibres de renfort présentes dans la composition selon l'invention sont choisies parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de lin et leurs mélanges, et plus préférentiellement les fibres de verre et les fibres de carbone, et plus préférentiellement encore les fibres de verre.

De préférence, la composition de l'invention ne comprend pas de fibres continues.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition de l'invention ne comprend pas de fibres de renfort longues, c'est-à-dire des fibres de renfort de longueur supérieure à 400 µm.

Plastifiant

La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins un plastifiant. La teneur en plastifiant dans la composition selon l'invention est de 0 à 14% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les plastifiants sont, à titre d'exemple, choisis parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA) ; l'éthyl toluène sulfonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide ; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2-hexyle et le parahydroxybenzoate de décyl-2-hexyle ; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tel que l'oligoéthylèneoxy malonate.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de plastifiants.

Dans un mode de réalisation, le plastifiant est présent dans la composition de 1 à 14% en poids, en particulier de 1 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans un autre mode de réalisation, le plastifiant est présent de 5 à 14%, en particulier de 5 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition comprend, par rapport au poids total de la composition, moins de 1% en poids de plastifiant, de préférence moins de 0,5% en poids de plastifiant.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de l'invention ne comprend pas de plastifiant.

De façon particulièrement préférée, la présente invention concerne une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5, ladite composition comprenant par rapport au poids total de polyamide;
- De 0,05 à 20% d'au moins un graphène présentant une épaisseur comprise entre 1 et 75 nm, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène.

Procédé de préparation de la composition

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que décrite ci-dessus.

Dans un premier mode de réalisation, le procédé de préparation de la composition selon l'invention comprend les étapes de :

- (i) Préparation d'un mélange maître par dispersion du graphène dans une matrice polyamide ; puis
- (ii) Mélange du mélange maître dans le polyamide selon l'invention comprenant les éventuels modifiant choc, additif et plastifiant.

De préférence, à l'étape (i) la teneur en graphène est de 10 à 50% en poids par rapport au poids du mélange maître.

De façon avantageuse, le polyamide du mélange maître est identique au polyamide de la composition selon l'invention.

De préférence à l'étape (ii) la teneur en mélange maître est comprise entre 1 et 20% par rapport au poids total du mélange obtenu à l'étape (ii).

De préférence, à l'étape (ii), le mélange maître et le polyamide sont mélangés à l'état fondu. Le mélange peut avoir lieu dans tout dispositif de mélangeage, de malaxage ou d'extrusion des matières plastiques à l'état fondu connu de l'homme du métier, tel qu'un mélangeur interne, un mélangeur à cylindre, une extrudeuse, tel qu'une extrudeuse monovis ou une extrudeuse bi-vis contra- ou corotatives, un co-malaxeur, tel qu'un co-malaxeur continu, ou un réacteur agité. De préférence, le mélange a lieu dans une extrudeuse ou un co-malaxeur, plus préférentiellement dans une extrudeuse, encore plus préférentiellement dans une extrudeuse bi-vis.

De préférence, le mélange à l'étape (ii) est effectué à une température au moins supérieure de 10°C au point de fusion du polyamide, de préférence à une température au moins supérieure de 20°C au point de fusion du polyamide, de préférence à une température au moins supérieure de 30°C au point de fusion du polyamide.

Avantageusement, le mélange est effectué pendant une durée de 30 secondes à 15 minutes, de préférence de 40 secondes à 10 minutes. De préférence, le mélange est effectué sous agitation.

Avant leur mélange à l'étape (ii), le mélange maître et le polyamide peuvent indépendamment être sous forme de poudre ou de granulés.

Avantageusement, le procédé de préparation comprend une étape de mise en forme du mélange obtenu à l'étape (ii) sous forme de granulés ou de poudre. Lorsque le mélange est mis sous forme de poudre, il est de préférence d'abord mis sous forme de granulés ou d'écailles puis les granulés ou les écailles sont broyés en poudre. Tout type de broyeur peut être utilisé, tel qu'un broyeur à marteaux, un broyeur à broches, un broyeur à disques d'attrition ou un broyeur classificateur à impact.

Dans un autre mode de réalisation, la composition selon l'invention peut être préparée, de préférence en une étape, par dispersion du graphène dans le polyamide selon l'invention à l'état fondu, éventuellement en présence des additifs, modifiant choc et/ou plastifiant.

Dans ce mode de réalisation, le procédé de préparation comprend une étape de mise en forme du mélange obtenu sous forme de granulés ou de poudre. Lorsque le mélange est mis sous forme de poudre, il est de préférence d'abord mis sous forme de granulés ou d'écailles puis les granulés ou les écailles sont broyés en poudre. Tout type de broyeur peut être utilisé, tel qu'un broyeur à marteaux, un broyeur à broches, un broyeur à disques d'attrition ou un broyeur classificateur à impact.

Ce deuxième mode de réalisation concernant le procédé n'est pas préféré étant donné qu'il pose des risques sanitaires (inhalation notamment) du fait de la faible taille des particules de graphène.

De préférence, la composition selon l'invention n'est pas obtenue par polymérisation du polyamide en présence de graphène. En effet, un tel procédé nécessite des quantités importantes de solvant et n'est donc pas préférée pour des questions environnementales et économiques. De plus, l'utilisation de graphène dans le réacteur de polymérisation pollue ledit réacteur.

Structure monocouche ou multicouche

La présente invention concerne également des structure monocouche ou multicouche dans laquelle la couche dans le cas de la structure monocouche ou au moins l'une des couches dans le cas de la structure multicouche est formée en tout ou partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence est constituée de la composition selon l'invention.

Les structures selon la présente invention sont de préférence destinées au transport, stockage et /ou distribution de fluide, notamment de fluide pour véhicule de transport, notamment véhicule à moteur et autres véhicules de transport de type train, camion, métro, etc.

L'expression « véhicule à moteur » signifie tout véhicule à moteur thermique, électrique ou hybride équipé de roues ou chenilles à l'exclusion d'un véhicule volant.

Le véhicule à moteur peut être à deux roues, à trois roues, à quatre roues ou à chenilles.

Il est par exemple choisi parmi un vélo électrique, un cyclomoteur, une motocyclette, un sidecar, une voiture, une camionnette, un tracteur, un camion, un autobus, un autocar, une motoneige, une autochenille, un bulldozer, une dameuse et un char d'assaut. En particulier, il est choisi parmi une voiture, une camionnette, un camion, un autobus et un autocar.

Les structures monocouche ou multicouche de la présente invention peuvent être des réservoirs, tuyau (ou tube), liner. Dans toute la description, le terme « tube » ou « tuyau » peut être utilisé et désigne la même chose.

Dans un mode de réalisation, la présente invention concerne des structures monocouches ou multicouches de type réservoir, pour le stockage de fluide, comprenant au moins une couche obtenue avec la composition de l'invention, de préférence comprenant au moins une couche constituée de la composition de l'invention.

Dans un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des structures tubulaires monocouches ou multicouches (MLT) destinées au transport et à la distribution de fluide, comprenant au moins une couche obtenue avec la composition de l'invention, de préférence comprenant au moins une couche constituée de la composition selon l'invention.

De préférence, les structures multicouches comprennent au moins une autre couche, de préférence comprenant un polyamide.

Les structures multicouches selon la présente invention (MLT ou réservoir) comprennent au moins une couche obtenue avec la composition de l'invention, de préférence une couche constituée de la composition selon l'invention, de préférence cette couche est la couche la plus interne (en contact avec le fluide), et une ou plusieurs autres couches par exemple choisies dans le groupe constitué par les couches de renfort (notamment couche composite), les couches d'étanchéité (couche barrière), les couches de résistance chimique, des couches de tenue à l'éclatement, etc. Ces structures multicouches sont bien connues de l'homme du métier.

Le terme « fluide » désigne un gaz, notamment utilisé dans l'automobile, ou un liquide, notamment utilisés dans le domaine de l'automobile. Des exemples de liquides sont notamment une huile, un liquide de frein, une solution d'urée, un liquide de refroidissement à base de glycol, des carburants, notamment les carburants notamment essence, diesel, GPL de la bio-essence

ou du bio-diesel, en particulier de l'essence et plus particulièrement de l'essence alcoolisée. Le fluide selon l'invention peut également être de l'hydrogène.

Dans un mode de réalisation préféré, l'air, l'azote et l'oxygène sont exclus de la définition dudit fluide.

Dans un mode de réalisation, ledit fluide désigne des carburants, en particulier de l'essence, notamment de l'essence alcoolisée.

Dans un autre mode de réalisation, ledit fluide désigne l'hydrogène.

Le terme « essence » désigne un mélange d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole auxquels peuvent être ajoutés des additifs ou des alcools comme le méthanol et l'éthanol, les alcools pouvant être des composants majoritaires dans certains cas.

L'expression « essence alcoolisée » désigne une essence dans laquelle du méthanol ou de l'éthanol ont été ajoutés. Elle désigne également une essence de type E95 qui ne contient pas de produit de distillation du pétrole.

Dans la présente invention, le réservoir peut être un réservoir pour le stockage mobile de l'hydrogène, c'est-à-dire sur un camion pour le transport de l'hydrogène, sur une voiture pour le transport de l'hydrogène et l'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible par exemple, sur un train pour l'alimentation en hydrogène ou sur un drone pour l'alimentation en hydrogène, mais il peut être également un réservoir de stockage stationnaire de l'hydrogène en station pour la distribution d'hydrogène à des véhicules. Le réservoir peut également être un réservoir pour le stockage de carburant ou de liquide de refroidissement.

Dans un mode de réalisation, la structure multicouche selon la présente invention peut par exemple être un réservoir à hydrogène et comprend ou est constitué de plusieurs couches, notamment de deux couches, à l'exclusion d'un film ou d'un granulé. Généralement les réservoirs à hydrogène comprennent au moins une couche barrière (ou couche d'étanchéité) et une couche de renfort. Les réservoirs à hydrogène peuvent comprendre ou être constitués par exemple plusieurs couches d'étanchéité et plusieurs couches de renfort, ou une couche d'étanchéité et plusieurs couches de renfort, ou plusieurs couches d'étanchéité et une couche de renfort ou une couche d'étanchéité et une couche de renfort.

L'expression « couche barrière » (ou « couche d'étanchéité ») désigne une couche ayant des caractéristiques de faible perméabilité et de bonne tenue aux différents constituants des fluides, notamment des carburants et de l'hydrogène. C'est-à-dire que la couche barrière ralentit le passage du fluide, notamment du carburant (tant pour ses composants polaires (comme l'éthanol) que pour ses composants apolaires (hydrocarbures)) ou de l'hydrogène, dans les autres couches de la structure ou même à l'extérieure de la structure. La couche barrière est donc une couche permettant avant tout de ne pas trop perdre d'essence dans l'atmosphère par diffusion, permettant ainsi d'éviter la pollution atmosphérique.

Ainsi, la présente invention concerne de préférence :

- une structure tubulaire monocouche ou multicouche, pour le transport, la distribution ou le stockage de fluide, comprenant au moins une couche, de préférence couche interne, formée en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence comprenant au moins une couche, de préférence couche interne, constituée de la composition selon l'invention ;
- une structure tubulaire monocouche, pour le transport, la distribution ou le stockage de fluide, formée en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence la structure tubulaire monocouche est constituée de la composition selon l'invention ;
- une structure tubulaire multicouche, pour le transport, la distribution ou le stockage de fluide, comprenant au moins une couche , de préférence couche interne, formée en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence comprenant au moins une couche, de préférence couche interne, constituée de la composition selon l'invention et au moins une autre couche, de préférence l'autre couche comprend un polyamide ;
- un réservoir monocouche ou multicouche pour le transport ou le stockage de fluide, comprenant au moins une couche , de préférence couche interne, formée en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence comprenant au moins une couche, de préférence couche interne, constituée de la composition selon l'invention;
- un réservoir monocouche, pour le transport ou le stockage de fluide, formé en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence le réservoir monocouche est constitué de la composition selon l'invention ;
- une réservoir multicouche, pour le transport ou le stockage de fluide, comprenant au moins une couche , de préférence couche interne, formée en tout ou en partie à partir de la composition selon l'invention, de préférence comprenant au moins une couche, de préférence couche interne, constituée de la composition selon l'invention et au moins une autre couche, de préférence l'autre couche comprend un polyamide.

Dans un mode de réalisation, les structures de la présente invention peuvent être utilisées pour le transport, la distribution et le stockage d'hydrogène (H₂).

Dans un autre mode de réalisation, les structures de la présente invention peuvent être utilisées pour le transport, la distribution et le stockage de liquide de refroidissement.

Dans un autre mode de réalisation, les structures de la présente invention peuvent être utilisées pour le transport, la distribution et le stockage de carburant.

La présente invention concerne également un procédé de préparation de structures monocouches ou multicouches telles que décrites ci-dessus comprenant une étape de fabrication d'une couche d'étanchéité par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage mettant en œuvre la composition selon l'invention.

Dans un mode de réalisation la structure est une structure multicouche et comprend en outre une étape d'enroulement filamenteuse de la couche de renfort telle que définie ci-dessus autour de la couche d'étanchéité telle que définie ci-dessus.

Utilisation de la composition

La présente invention concerne aussi l'utilisation de la composition selon l'invention pour la fabrication d'une structure monocouche ou multicouche, telle que décrite ci-dessus. La structure monocouche ou multicouche est de préférence obtenue par une étape de préparation d'au moins une couche comprenant la composition selon l'invention par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage mettant en œuvre la composition de l'invention. D'autres couches peuvent être également présentes et en particulier mises en œuvre simultanément.

Utilisation du graphène

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, encore plus préféré de 0,1 à 2% en poids, de préférence de 0,1 à 1,75% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids, et encore plus préféré entre 0,1 et 0,75% en poids, d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence entre 1 et 100 nm, de préférence entre 0,5 et 75 nm, de manière préférée entre 1 et 50 nm, de préférence entre 1,5 et 50 nm, plus préférentiellement entre 2 et 25 nm, différent de l'oxyde de graphène, dans une composition comprenant au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5, de préférence supérieur à 8, plus préférentiellement supérieur à 9, éventuellement jusqu'à 5% en poids d'au moins un additif, éventuellement jusqu'à 40% en poids d'au moins modifiant choc et/ou éventuellement jusqu'à 14% en poids d'au moins un plastifiant, de préférence moins de 1% en poids de plastifiant, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de plastifiant, de préférence la composition est exempte de plastifiant, et moins de 10% en poids, de préférence moins de 1% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone, les pourcentages étant

donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur ou égal à 4g/m^2 , de préférence inférieur ou égal à 3g/m^2 .

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de préférence par rapport au poids total de polyamide, plus de 50% en poids, de préférence plus de 70% en poids, plus préférentiellement plus de 85% en poids, de polyamide aliphatique. De préférence la composition selon l'invention comprend, en poids par rapport au poids total de polyamide, 100% en poids de polyamide aliphatique.

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, encore plus préféré de 0,1 à 2% en poids, de préférence de 0,1 à 1,75% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids, et encore plus préféré entre 0,1 et 0,75% en poids, d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence entre 1 et 100 nm, de préférence entre 0,5 et 75 nm, de manière préférée entre 1 et 50 nm, de préférence entre 1,5 et 50 nm, plus préférentiellement entre 2 et 25 nm, différent de l'oxyde de graphène, dans une composition comprenant au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5, de préférence supérieur à 8, plus préférentiellement supérieur à 9, éventuellement jusqu'à 5% en poids d'au moins un additif, éventuellement jusqu'à 40% en poids d'au moins un modifiant choc et/ou éventuellement jusqu'à 14% en poids d'au moins un plastifiant, de préférence moins de 1% en poids de plastifiant, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de plastifiant, de préférence la composition est exempte de plastifiant, moins de 10% en poids, de préférence moins de 1% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone, les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur à celui obtenu pour la même composition exempte de graphène. Dans le cadre de la présente invention, on entend par même composition exempte de graphène, une composition comparative dans laquelle le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide, toute chose étant égale par ailleurs. Il doit être entendu que lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange de polyamide alors le polyamide qui remplace le graphène dans la composition comparative est le même mélange de polyamide que celui de la composition selon l'invention dans les mêmes proportions relatives.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de préférence par rapport au poids total de polyamide, plus de 50% en poids, de préférence plus de 70% en poids, plus préférentiellement plus de 85% en poids, de polyamide aliphatique. De préférence la composition

selon l'invention comprend, en poids par rapport au poids total de polyamide, 100% en poids de polyamide aliphatique.

Dans un mode de réalisation, le taux d'extractible est déterminé par un test consistant à remplir une structure tubulaire d'essence alcoolisée type FAM-B et à chauffer l'ensemble à 60°C pendant 96 heures, puis à vider le tube en le filtrant dans un bécher. On laisse ensuite le filtrat du bécher s'évaporer à température ambiante et le résidu est pesé donnant ainsi le taux d'extractible par unité de surface interne de tube. Cette méthode de mesure est notamment décrite dans la norme TL52712.

L'essence alcoolisée FAM B est décrite dans la norme DIN 51604-1 :1982, DIN 51604-2 :1984 et DIN 51604-3 :1984. Succinctement, de l'essence alcoolisée FAM A est tout d'abord préparée avec un mélange de 50% de Toluène, 30% d'isooctane, 15% de di-isobutylène et 5% d'éthanol puis FAM B est préparé par mélange de 84.5% FAM A avec 15% de méthanol et 0,5% eau. Au total, FAM B est constitué de 42,3% de toluène, 25,4% d'isooctane, 12,7% de di-isobutylène, 4,2% d'éthanol, 15% de méthanol et 0,5% d'eau.

Par le terme extractible on entend désigner tous les composés provenant de la composition formant les couches de la structure monocouche ou multicouche et pouvant être entraîner par le fluide, des exemples d'extractibles sont les plastifiants, les monomères, les oligomères, les additifs, etc.

Le taux d'extractible est mesuré selon la norme TL52712. De préférence, l'utilisation de la composition selon l'invention permet d'atteindre un taux d'extractible inférieur ou égal à 4 g.m⁻², de préférence 3 g.m⁻².

La présente invention concerne également l'utilisation de 0,05 à 20% en poids, de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, encore plus préféré de 0,1 à 2% en poids, de préférence de 0,1 à 1,75% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1,5% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 1% en poids, et encore plus préféré entre 0,1 et 0,75% en poids, d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence entre 1 et 100 nm, de préférence entre 0,5 et 75 nm, de manière préférée entre 1 et 50 nm, de préférence entre 1,5 et 50 nm, plus préférentiellement entre 2 et 25 nm, différent de l'oxyde de graphène, dans une composition comprenant au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5, de préférence supérieur à 8, plus préférentiellement supérieur à 9, éventuellement jusqu'à 5% en poids d'au moins un additif, éventuellement jusqu'à 40% en poids d'au moins modifiant choc et/ou éventuellement jusqu'à 14% en poids d'au moins un plastifiant, de préférence moins de 1% en

poids de plastifiant, encore plus préféré moins de 0,1% en poids de plastifiant, de préférence la composition est exempte de plastifiant, moins de 10% en poids, de préférence moins de 1% en poids, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone, les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir une perméabilité inférieure à celle obtenue pour la même composition exempte de graphène. Dans le cadre de la présente invention, on entend par même composition exempte de graphène, une composition comparative dans laquelle le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide, toute chose étant égale par ailleurs. Il doit être entendu que lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange de polyamide alors le polyamide qui remplace le graphène dans la composition comparative est le même mélange de polyamide que celui de la composition selon l'invention dans les mêmes proportions relatives.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend de préférence par rapport au poids total de polyamide, plus de 50% en poids, de préférence plus de 70% en poids, plus préférentiellement plus de 85% en poids, de polyamide aliphatique. De préférence la composition selon l'invention comprend, en poids par rapport au poids total de polyamide, 100% en poids de polyamide aliphatique.

La perméabilité selon l'invention est la perméabilité de la structure monocouche ou multicouche au fluide.

Dans un mode de réalisation particulier, la perméabilité mesurée est la perméabilité à l'hydrogène et est mesurée selon la norme ISO 15105-2 à pression atmosphérique et à 15°C. De préférence, la perméabilité à l'hydrogène mesurée selon la norme ISO 15105-2 à pression atmosphérique et à 15°C est inférieure à $3,53 \times 10^{-16}$ mol.m/m².s.Pa de préférence $3,38 \times 10^{-16}$ mol.m/m².s.Pa.

Les définitions et teneurs de polyamide, graphène, modifiant choc, plastifiant et additif mentionné ci-dessus s'appliquent également.

Les structures monocouche ou multicouche de l'invention présentent donc une bonne perméabilité, notamment perméabilité à l'hydrogène et un faible taux d'extractible.

Recyclable

De façon particulièrement avantageuse, les structures obtenues avec la composition de l'invention sont recyclables.

Le terme « recyclable » signifie que ladite structure mono ou multicouche après usage et donc après transport, distribution ou stockage de fluides, peut être réutilisée, en particulier après

broyage, c'est-à-dire mise en œuvre dans un procédé de fabrication d'une pièce, notamment d'une nouvelle structure mono ou multicouche, en particulier par extrusion tout en obtenant de bonnes propriétés mécaniques notamment le choc à froid, une contrainte d'éclatement élevée, un allongement à la rupture élevé contrairement au recyclage d'une structure ne comprenant pas de graphène. Dans le cadre de la présente invention, on entend par même composition exempte de graphène, une composition comparative dans laquelle le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide, toute chose étant égale par ailleurs. Il doit être entendu que lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange de polyamide alors le polyamide qui remplace le graphène dans la composition comparative est le même mélange de polyamide que celui de la composition selon l'invention dans les mêmes proportions relatives.

Le broyage est effectué selon les techniques classiques de l'homme du métier à une taille comprise de 1mm à 2 cm.

Ladite réutilisation de ladite structure tubulaire usagée peut être effectuée en mélange ou non avec de la matière vierge.

L'invention sera expliquée plus en détail dans les exemples qui suivent.

[Exemples]

Sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions décrites au tableau 1 ont été préparées par compoundage dans les conditions suivantes : Les compositions ont été fabriquées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis ZSK 40 mm (Coperion). La température des fourreaux était réglée à 280 °C et la vitesse des vis était de 300 tours par minute avec un débit de 60 kg/h. L'ensemble des matières a été ajouté en trémie principale en début de vis.

Le PA11 utilisé est un polyamide 11 catalysé à l'acide phosphorique ayant une concentration en fins de chaîne acide de 30 $\mu\text{eq/g}$ et une concentration en fins de chaîne amine de 33 $\mu\text{eq/g}$.

Le PPA utilisé est un PPA MXD10 ayant une concentration en fins de chaîne acide de 72 $\mu\text{eq/g}$ et une concentration en fins de chaîne amines de 17 $\mu\text{eq/g}$

Le graphène 1, de la société Graphène Production, est un graphène constitué de 99 % en mol d'atome de carbone et ayant une surface BET de 250 m^2/g . Ce graphène présente une épaisseur moyenne de 2 nm et des dimensions latérales moyennes de 960 nm. Le graphène n'est pas un oxyde de graphène.

Le graphène 2 est un graphène constitué de 99% en mol d'atome de carbone différent de l'oxyde de graphène et présentant une épaisseur moyenne de 102 nm et des dimensions latérales moyennes de 1050 nm.

Les graphènes ont été ajoutés sous forme d'un master batch comprenant 10 % en poids de graphène et 90 % en poids de polyamide (PA 11 ou PPA).

Le stabilisant organique utilisé est un mélange constitué de 80% d'Irganox® 1010 et de 20% Irgafos® 168 de la société BASF.

[Tableau 1]

	Exemple comparatif 1	Exemple selon invention 1	Exemple selon invention 2	Exemple comparatif 2	Exemple selon invention 3
PA 11 (% en poids)	99	98,5	97	98,5	
PPA (% en poids)					98,5
Graphene 1 (% en poids)		0,5	2		0,5
Graphene 2 (% en poids)				0,5	
Stabilisation organique (%en poids)	1	1	1	1	1
Total	100	100	100	100	100

Des liners d'une épaisseur de 2 mm des compositions comparative et de l'invention ont été préparés par soufflage-moulage et la perméabilité à l'hydrogène mesurée selon la norme ISO 15105-2 à pression atmosphérique et à 15°C a été testée sur des plaques de dimension 100*100*2 mm découpées dans les liners préparés.

Ce test consiste à balayer la face supérieure du film par le gaz d'essai (Hydrogène) et à mesurer par chromatographie en phase gazeuse le flux qui diffuse à travers le film dans la partie inférieure, balayée par le gaz vecteur : l'azote. La mesure est réalisée selon la norme ISO 15105-2.

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 2 suivant.

[Tableau 2]

Appareil	Couplage LYSSY GPM500 / GC
Détection	chromatographique (TCD)
Colonne	Poraplot Q (L=27.5m, Dint=0.530mm, Ep.film=20μ)
Gaz vecteur	AZOTE
Gaz diffusant	HYDROGENE U (H2)
Surface d'essai	50cm ²
Etalonnage	Absolue par injection directe à travers un septum
Pression en tête de colonne	18psi
Température Four	Isotherme 30°C
Température Détecteur	200°C détecteur : TCD [-]
Température injecteur	Température de la boucle injection du lyssy
Température / Humidité relative	15°C / 0% HR

Des tubes mono-couches de dimension 8*1mm ont également été extrudés pour évaluer le taux d'extractible soluble après vieillissement dans l'essence FAM B selon la norme VW TL52712. Ce test consiste à remplir le tube avec de d'essence alcoolisée type FAM-B à 60°C, durant 96 heures. Le tube est ensuite vidé dans un bécher et son contenu est ensuite s'évaporé et le résidu obtenu est pesé. La quantité de résidu doit être la plus faible possible.

Des éprouvettes 1A (selon la norme ISO 527) ont été fabriqués par moulage par injection à l'aide d'une presse Battenfeld BA800 CDC en utilisant des moules non-polis. Les paramètres suivants ont été appliqués lors de l'injection pour les compositions comprenant du PA 11:

- Température du fourreau : 250 °C
- Température de la buse : 270°C
- Température du moule : 40 °C
- Temps de cycle : 60 s

Les paramètres suivants ont été appliqués lors de l'injection pour la composition comprenant du MXD10 (exemple comparatif 3) :

- Température du fourreau : 300 °C
- Température de la buse : 320°C
- Température du moule : 60 °C
- Temps de cycle : 60 s

L’allongement à la rupture est mesuré à 23 °C sur éprouvettes 1A suivant la norme ISO527. L’allongement à la rupture a été mesuré après conditionnement 15 jours à 23 °C et 50% d’humidité relative.

Les résultats sont donnés au tableau 3

[Tableau 3]

	Exemple comparatif 1	Exemple selon l'invention 1	Exemple selon l'invention 2	Exemple comparatif 2	Exemple selon l'invention 3
Perméabilité à l'hydrogène mesurée selon la norme ISO 15105-2 à pression atmosphérique et à 15°C (10 ⁻¹⁶ mol.m/m ² .s.Pa)	3,87	2,90	2,61	3,63	< 2,61
taux d'extractible solubles après vieillessement dans le FAM B à 60 °C	5,9	4	1,7	ND	ND
Allongement à la rupture (%)	220	197	186	171	8

Les compositions de l’invention permettent d’obtenir des structures ayant de faibles perméabilités à l’hydrogène et permettent d’améliorer la durabilité des moteurs thermiques en diminuant significativement le taux d’extractibles dans les lignes essences.

Les exemples comparatifs 1 et 2 ne permettent pas d’atteindre une faible perméabilité à l’hydrogène.

Les exemples selon l’invention 1, 2 et 3 permettent d’atteindre une faible perméabilité à l’hydrogène. Les exemples selon l’invention 1 et 2 permettent un bon compromis entre propriétés barrières et résistance mécanique. Les pièces fabriquées à partir de ces compositions peuvent subir des déformations importantes sans casser.

Revendications

1. Composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :
 - Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
 - De 0,05 à 20% d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, le graphène étant différent de l'oxyde de graphène ;
 - Moins de 10% en poids de nanotubes de carbone.
2. Composition selon la revendication 1, comprenant en outre :
 - jusqu'à 40% en poids, par rapport au poids de la composition d'au moins un modifiant choc ; et/ou
 - Jusqu'à 5% en poids d'au moins un additif ; et/ou
 - Moins de 1% en poids d'au moins un plastifiant ; et/ou
 - De 5 à 49% en poids de fibres courtes de renfort.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle, le polyamide est choisi parmi :
 - Un polyamide aliphatique issu de la polycondensation :
 - o d'au moins un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, encore plus préférentiellement en C10 à C12 ; ou
 - o d'au moins un lactame en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, encore plus préférentiellement en C10 à C12 ; ou
 - o d'au moins une diamine aliphatique Xa en C4-C36, préférentiellement C5-C18, préférentiellement C5-C12, plus préférentiellement C10-C12 avec au moins un diacide aliphatique Yb en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12.
 - Un polyamide semi-aromatique de formule XAr ou Ar'Y dans laquelle XAr désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine X et d'un acide dicarboxylique aromatique Ar, la diamine X étant en C6-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, Ar'Y désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine aromatique Ar' et d'un acide

dicarboxylique aliphatique Y, la diamine aromatique Ar' étant par exemple choisie parmi MXD (metaxylylène diamine) et PXD (paraxylylène diamine).

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polyamide est choisi parmi :

Un polyamide aliphatique choisi parmi le PA610, le PA612, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11, le PA12, de préférence PA610, le PA1010, le PA1012, le PA1014, le PA1212, le PA1214, le PA11; de préférence le PA11, le PA12, de préférence le PA11.

Un polyamide semi-aromatique choisi parmi le PA 10T/TMDT, le PA 1,3BACT/6T/10T, le PA 1,3BACT/6T, le PA 12/BI/BT, le PA 12/BI, le PA TMDT, le PA 10T/BACT, le PA MXD6/MXDT, le PA 9T, le PA 10T, le PA MXD10/MXDT, le PA PXD6/PXDT, le PA PXD10/PXDT, le PA MXDT/BACT, Le PA MXD10/BACT.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le modifiant choc est choisi parmi les polyoléfines fonctionnalisées ou non fonctionnalisées ou les PEBA.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant, par rapport au poids total de polyamide
- au moins 50%, de préférence au moins 70%, plus préférentiellement au moins 85% en poids de polyamide aliphatique.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur de graphène est comprise entre 0,1 et 1,75% en poids par rapport au poids total de la composition.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en nanotubes de carbone est inférieure à 0,1% en poids par rapport au poids total de la composition.
9. Structure monocouche ou multicouche dans laquelle la couche dans le cas de la structure monocouche ou au moins l'une des couches dans le cas de la structure multicouche est formée en tout ou partie à partir de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Structure selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle est une structure tubulaire.
11. Structure selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle est un réservoir.
12. Utilisation de la structure selon l'une des revendications 9 à 11 pour le transport, la distribution et le stockage d'un fluide.
13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle le fluide est de l'hydrogène.
14. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle le fluide est un liquide de refroidissement.
15. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle le fluide est un carburant.
16. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la fabrication d'une structure monocouche ou multicouche par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage, de préférence par extrusion.
17. Utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :
 - Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
 - Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir un taux d'extractible inférieur ou égal à 4 g/m², de préférence inférieur à 3 g/m² selon la norme TL52712.
18. Utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :
 - Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
 - Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition,

pour obtenir un taux d'extractible inférieur à celui obtenu pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

19. Utilisation de 0,05 à 20% en poids d'au moins un graphène présentant une épaisseur moyenne comprise entre 0,5 et 75 nm, ledit graphène n'étant pas un oxyde de graphène, dans une composition comprenant, par rapport au poids total de la composition :

- Au moins 50% en poids d'au moins un polyamide présentant un ratio atomique C/N supérieur à 6,5;
- Moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1% en poids de nanotubes de carbone ;

les pourcentages étant donnés par rapport au poids total de la composition, pour obtenir une perméabilité au fluide inférieure à celle obtenue pour la même composition exempte de graphène, dans le graphène a été remplacé par la même quantité du polyamide de la composition.

20. Procédé de fabrication d'une structure monocouche ou multicouche telle que définie selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication d'une couche d'étanchéité par injection, extrusion, extrusion-soufflage ou rotomoulage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2024/050728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 13/02(2006.01)i; **B29C 48/09**(2019.01)i; **B29C 48/10**(2019.01)i; **B32B 1/08**(2006.01)i; **B32B 27/18**(2006.01)i; **B32B 27/34**(2006.01)i; **B60K 15/03**(2006.01)i; **C08G 69/00**(2006.01)i; **C08G 69/46**(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08L 77/00**(2006.01)i; **C08L 77/02**(2006.01)i; **C08L 77/06**(2006.01)i; **F16L 11/04**(2006.01)i; **B29C 48/00**(2019.01)i; **B29C 48/92**(2019.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B; C08K; B60K; F16L; B29B; B29C; C08G; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011281051 A1 (DUFURE NICOLAS [FR] ET AL) 17 November 2011 (2011-11-17) page 3, paragraph 0059; page 4, paragraphs 0104-0115; figure 3; claim 19	1-20
X	EP 2550332 B1 (SOLVAY [BE]) 16 May 2018 (2018-05-16) pages 13, 15-16, paragraphs 0149, 0165-0169, table 2, examples 13-15, 17	1-3, 17-19
X	FR 2959231 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 October 2011 (2011-10-28) pages 27-28, example 1, table 2, example 1D; claims 18, 22	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2024

Date of mailing of the international search report

26 September 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Stefaniu, Cristina

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2024/050728

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2011281051	A1	17 November 2011	BR	PI0921857	A2	29 December 2015
				CA	2744072	A1	03 June 2010
				CN	102227467	A	26 October 2011
				EP	2350180	A1	03 August 2011
				ES	2552242	T3	26 November 2015
				FR	2938843	A1	28 May 2010
				FR	2938844	A1	28 May 2010
				JP	2012509972	A	26 April 2012
				KR	20110086839	A	01 August 2011
				US	2011281051	A1	17 November 2011
WO	2010061129	A1	03 June 2010				
EP	2550332	B1	16 May 2018	EP	2550332	A2	30 January 2013
				US	2013072613	A1	21 March 2013
				WO	2011117325	A2	29 September 2011
FR	2959231	A1	28 October 2011	CN	102947372	A	27 February 2013
				EP	2561011	A1	27 February 2013
				FR	2959231	A1	28 October 2011
				KR	20130092420	A	20 August 2013
				US	2011260116	A1	27 October 2011
				WO	2011131890	A1	27 October 2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
 PCT/FR2024/050728

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV.	B29B13/02	B29C48/09	B29C48/10	B32B1/08	B32B27/18
	B32B27/34	B60K15/03	C08G69/00	C08G69/46	C08K3/04
	C08L77/00	C08L77/02	C08L77/06	F16L11/04	B29C48/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B32B C08K B60K F16L B29B B29C C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/281051 A1 (DUFAYRE NICOLAS [FR] ET AL) 17 novembre 2011 (2011-11-17) page 3, par. 0059; page 4, par. 0104-0115; fig. 3 ; revendication 19 -----	1 - 20
X	EP 2 550 332 B1 (SOLVAY [BE]) 16 mai 2018 (2018-05-16) pages 13, 15-16, par. 0149, 0165-0169, tableaux 2, ex. 13-15, 17 -----	1 - 3, 17 - 19
X	FR 2 959 231 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 28 octobre 2011 (2011-10-28) pages 27-28, ex. 1, tableaux 2, ex. 1D ; revendications 18, 22 -----	1 - 20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

 "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 septembre 2024

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/09/2024

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stefaniu, Cristina

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/050728

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011281051 A1	17-11-2011	BR PI0921857 A2	29-12-2015
		CA 2744072 A1	03-06-2010
		CN 102227467 A	26-10-2011
		EP 2350180 A1	03-08-2011
		ES 2552242 T3	26-11-2015
		FR 2938843 A1	28-05-2010
		FR 2938844 A1	28-05-2010
		JP 2012509972 A	26-04-2012
		KR 20110086839 A	01-08-2011
		US 2011281051 A1	17-11-2011
EP 2550332 B1	16-05-2018	WO 2010061129 A1	03-06-2010
		EP 2550332 A2	30-01-2013
		US 2013072613 A1	21-03-2013
		WO 2011117325 A2	29-09-2011
FR 2959231 A1	28-10-2011	CN 102947372 A	27-02-2013
		EP 2561011 A1	27-02-2013
		FR 2959231 A1	28-10-2011
		KR 20130092420 A	20-08-2013
		US 2011260116 A1	27-10-2011
		WO 2011131890 A1	27-10-2011